



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 8 4 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 9 8 4 5 3]

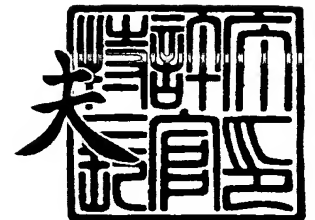
出 願 人 同 和 鋁 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 D1000484
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01G 55/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内
 【氏名】 矢野 拓哉
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会社内
 【氏名】 須田 久
【特許出願人】
 【識別番号】 000224798
 【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076130
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 和田 憲治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101557
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 萩原 康司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004547
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

希土類元素の少なくとも 1 種と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含有する前駆体物質を熱処理してペロブスカイト型複合酸化物相を生成させるさいに、

前記の前駆体物質として非晶質の物質を使用し、この非晶質物質に貴金属元素を含有させること、

を特徴とする貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 2】

希土類元素の少なくとも 1 種と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含有する前駆体物質を熱処理してペロブスカイト型複合酸化物相を生成させるさいに、

前記の前駆体物質として非晶質の物質を使用し、この非晶質物質を、貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化し、このスラリーを乾燥させ、乾燥後の固形物を前記の熱処理に供すること、

を特徴とする貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 3】

粉状の非晶質物質を貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化するさいに、硝酸イオンとアンモニウムイオンを液中に共存させ、液の pH を 6 以上に調整する請求項 2 に記載の製造法。

【請求項 4】

硝酸イオンとアンモニウムイオンの合計量が、非晶質物質中の希土類元素と遷移金属元素の合計量に対して、モル比で 0.6 倍より大である請求項 3 に記載の製造法。

【請求項 5】

熱処理は、400～700℃の温度範囲で行う請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 6】

非晶質物質は、希土類元素の鉍酸塩と遷移金属元素の鉍酸塩を溶解した水溶液と沈殿剤を反応温度 60℃以下で且つ pH 6 以上で反応させて得た沈殿物質である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 7】

希土類元素の少なくとも 1 種と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含有するペロブスカイト型複合酸化物において、その結晶中に貴金属元素を含有し且つ BET 法による比表面積が 10 m²/g を超える値を有する貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物。

【請求項 8】

含有する貴金属元素のうち 80%以上が結晶格子中に固溶している請求項 7 に記載のペロブスカイト型複合酸化物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ペロブスカイト型複合酸化物およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物およびその製造方法に係り、とくに化学合成および排ガス浄化などに適用可能な比較的比表面積が大きくて高活性なペロブスカイト型複合酸化物系触媒を低コストで工業生産する技術に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般に、触媒材料に用いられる活性金属種は、その表面積の大小が触媒活性に大きく影響する。従って、活性金属種が担体上に微細且つ高分散に担持されている程、活性金属種の表面積が大きくなり、触媒活性は向上する。

【0 0 0 3】

従来の代表的な活性金属種の高分散な担持方法は、高表面積な担体に活性金属種化合物塩溶液を含浸して乾固・焼成する方法であった。この様にして担持された微細な活性金属種粒子は、それ自身が持つ大きな表面エネルギーのため、長期間の加熱により相互に凝集してシンタリングを起こし、失活する問題があった。

【0 0 0 4】

近年、新たな担持方法も試みられている。竹平は非特許文献1に報告しているように、活性金属種を構造中に均質に固溶させたペロブスカイト型酸化物前駆体を調整し、これを加熱・還元して構造中の活性金属種を表面に担持している。構造中にイオンとして存在する金属が還元されるときには高分散な超微粒子を生成し、また、この様にして生成した超微粒子金属種は母体との親和性が強く、安定でシンタリングを起こし難いという。

【0 0 0 5】

この方法を更に発展させて実用化に至った例も存在する。田中らは非特許文献2に報告しているように、希土類-遷移元素系ペロブスカイト化合物の構造中に活性金属種である貴金属元素を固溶させたペロブスカイト触媒において、自動車排ガス中の還元と酸化雰囲気変動を利用して活性金属種を『微細かつ高分散に析出』と『ペロブスカイト格子中に固溶』を繰り返させることにより、高温に晒されてもシンタリングやそれに伴う失活を生じない触媒を開発している。このように活性金属種を構造中に固溶させたペロブスカイト型複合酸化物は、活性および耐久性に優れた触媒材料となり得る。また、その貴金属元素の固溶率が高ければ高いほど、貴金属が活性金属種として機能する。

【0 0 0 6】

活性金属種を構造中に固溶させたペロブスカイト型複合酸化物の製造方法に関しては、いくつかの方法が知られている。通常の触媒作製で行われる含浸・蒸発乾固・焼成のプロセスやクエン酸錯体法、シアン塩分解法、フリーズドライ法などである。特許文献1ではアルコキシド原料を貴金属塩化合物溶液で加水分解することにより構造中に貴金属を固溶させたペロブスカイト型複合酸化物が報告されている。

【非特許文献1】J. Soc. Powder Technol., Japan, 39, 662-69(2002)

【非特許文献2】自動車技術, 55. 81-85(2001)

【特許文献1】特開平8-217461号公報

【0 0 0 7】

前記の従来技術において、次のような問題がある。活性種に用いられるPdに代表される貴金属元素は、極めて沈殿し難い安定な錯体を生成するため、共沈法などの安価な製法である湿式反応によってペロブスカイト複合酸化物構造中に固溶させることは非常に困難である。活性金属種をペロブスカイト複合酸化物構造中に固溶させる処法として、従来から行われている含浸・蒸発乾固・焼成の一連の操作によって行う場合には、1000℃近い高温での焼成・結晶化を必要とする（例えば特開昭50-83295号公報や特開昭50-78567号公報参照）ために、担体となるペロブスカイト複合酸化物の比表面積が低下し、触媒として使用された際に期待される高い活性が得られない。

【0008】

この点を改善するために、クエン酸分解法、シアン塩分解法、フリーズドライ法、アルコキシド法などが提案されている。これらの方法では500～700℃の温度範囲からペロブスカイト型複合酸化物を得ることができるので、比表面積の高いペロブスカイト複合酸化物を得られる。しかし、クエン酸錯体法では、乾燥、焼成時に生成物が異常な体膨張をするために工業的に量産が困難であること、シアン塩分解法では、原料として有毒なシアン塩を用いなければならないこと、フリーズドライ法では低温減圧が必要であるため複雑な装置が必要となること、アルコキシド法は原料となる金属アルコキシドが非常に高価である。従って、いずれの製法にも環境対策及び製造コストの点で工業的な製造法としては問題がある。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

したがって本発明は、低コストでかつ有害原料の使用や有害物質の発生を伴わない安全な製造方法により、ペロブスカイト型複合酸化物の高比表面積化と、活性金属種の構造中への固溶化を両立させることを課題としたものである。すなわち、活性金属種を構造中に固溶し且つ高比表面積を有したペロブスカイト型複合酸化物材料を得ること、並びにかかる材料を工業的規模で再現性良く製造できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明によれば、希土類元素の少なくとも1種と遷移金属元素の少なくとも1種を含有する前駆体物質を熱処理してペロブスカイト型複合酸化物相を生成させるさいに、該前駆体物質として非晶質の物質を使用し、この非晶質物質に貴金属元素を含有させ、より具体的には、この粉状の非晶質物質を、貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化し、このスラリーを乾燥させることによって該非晶質物質に貴金属元素を含有させ、この乾燥後の固形物を前記の熱処理に供すること、を特徴とする貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物の製造法を提供する。

【0011】

ここで、非晶質物質を貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化するさいに、硝酸イオンとアンモニウムイオンを液中に共存させ、液のpHを6以上に調整することが好ましく、硝酸イオンとアンモニウムイオンの合計量が、非晶質物質中の希土類元素と遷移金属元素の合計量に対して、モル比で0.6倍より大きくするのが好ましい。ペロブスカイト型複合酸化物相を得るための熱処理温度は400～700℃の範囲でよく、このために比表面積の大きなペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

【0012】

なお、粉状の非晶質物質を製造するには、希土類元素の鉍酸塩と遷移金属元素の鉍酸塩を溶解した水溶液と沈殿剤を反応温度60℃以下で且つpH6以上で反応させて沈殿を生成させ、この沈殿を採取すればよい。

【0013】

このような製造法により、本発明によれば、希土類元素の少なくとも1種と遷移金属元素の少なくとも1種を含有するペロブスカイト型複合酸化物において、その結晶中に貴金属元素を含有し且つBET法による比表面積が10m²/gを超える値を有する貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物が得られる。そのさい、含有する貴金属元素のうち80%以上が結晶格子中に固溶しているものが得られる。

【発明の効果】**【0014】**

本発明によるペロブスカイト型複合酸化物は、活性金属種を構造中に固溶し、また比表面積も大きいため、還元雰囲気下で活性金属種を表面に析出させた場合に、活性金属種が微細かつ高分散に析出する。このため、これまでのものに無い高活性で高耐熱な触媒材料となり得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に従うペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 RTO_3 (R: 希土類元素の少なくとも1種, T: 遷移金属元素の少なくとも1種) で表すことができ、これに貴金属元素Pを含有させたものである。希土類元素Rも広義には遷移金属と言えないことはないけれども、本発明でいう遷移金属元素Tは、その金属または金属イオンの3dの電子軌道に電子が埋められておらず4sとの間で電子が遷移する金属例えばNi, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Cu等が挙げられ、同様に4f電子軌道に電子が埋められていない金属例えばZrやNb等も含むことができる。貴金属元素Rとしては特に限定されないが、Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr等であることができる。また本発明において含有させる貴金属元素PとしてはPt, Pd, Ru, Rh等が挙げられる。

【0016】

RとTおよびPを主要構成成分としたうえ、これらRまたはTの一部をアルカリ金属またはアルカリ土類金属と置換することもできる。このようなアルカリまたはアルカリ土類金属でRまたはTの一部を置換したペロブスカイト型複合酸化物を製造する場合にも、アルカリまたはアルカリ土類金属のイオンを沈殿生成のための液に含有させればよく、これによって、前記同様に、非晶質の前駆体物質を得ることができる。アルカリまたはアルカリ土類金属としては、Li, K, Na, Mg, Sr, Ca, Ba等を挙げることができる。また、本発明の効果を妨げない範囲内であれば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの担体材料やこれらの複合酸化物といった耐熱性担体材料を前駆体物質に添加することも可能である。この場合には、このような担持物質とともに前駆体物質を熱処理することによって、これらの担体材料にペロブスカイト型複合酸化物が担持された状態のものが得られる。

【0017】

本発明では、このような RTO_3 型のペロブスカイト複合酸化物の構造中に(Tサイトに)効率よく貴金属元素を固溶(置換)させることと、比表面積の大きな形態でこの複合酸化物を得ることを目的としたものであるが、後者の高比表面積化を図るには、ペロブスカイト型複合酸化物相を低温で晶出させることが必要である。この点については、同一出願人に係る特願2003-090080号に記載したように非晶質の前駆体物質を用いて熱処理することによって達成できる。そして、この非晶質物質に貴金属元素を適正に含有させたうえで、熱処理すると構造中に高い比率で貴金属元素を固溶させることができることがわかった。

【0018】

まず粉状の「非晶質の前駆体物質」について説明する。従来から報告されているペロブスカイト型複合酸化物の反応では、水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩、シアン塩、酸化物などの結晶性中間物質を経由していると言えるが、結晶性の中間物質を経由して目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物を得ようとした場合には、必然的に高温で長時間の熱処理を必要となることになる。結晶性中間物質を経ないならば、低温での熱処理でペロブスカイト型複合酸化物が得られる可能性がある。本発明では、この点に着目し、希土類元素Rの少なくとも1種と遷移金属元素Tの少なくとも1種を含有する前駆体物質を熱処理してペロブスカイト(RTO_3)型の複合酸化物相を生成させるさいに、その前駆体物質として該複合酸化物を生成するに必要な量比のRおよびT成分を含有する非晶質物質、すなわちX線回折像はブロードな状態のままで、明確なピークは存在しない非晶質物質を使用する。この物質はペロブスカイト型複合酸化物を得るための熱処理温度に至るまでの非晶質状態を維持していることが望ましい。

【0019】

この非晶質物質を熱処理すると前記のような結晶性中間物質を経ずに直接ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。その熱処理温度も400℃程度の低温からペロブスカイト型複合酸化物相を生成させることが可能であり、実際には400℃～700℃の熱処理温度において、結晶性中間物質を経ずにペロブスカイト型複合酸化物相を生成させる

ことができる。

【0020】

かような前駆体物質としての非晶質物質は、RイオンとTイオンを含有する水溶液から沈殿剤を用いて沈殿させるという湿式法で得ることができる。具体的には、Rの鉍酸塩とTの鉍酸塩を溶解した水溶液と炭酸アルカリを反応温度60℃以下で且つpH6～10の範囲で反応させて得た沈殿生成物を液から分離し、洗浄・乾燥することによって得ることができる。より具体的には、Rの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性鉍酸塩と、Tの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性鉍酸塩を、R元素とT元素のモル比がほぼ1:1となるように溶解した水溶液を準備し（R元素は2成分以上であってもよく、T元素も2成分以上であってもよい。その場合にも両者の全体としてモル比がほぼ1:1となるように各成分を溶解するのがよい）、沈殿剤を使用して沈殿させる。ただし、R元素とT元素のモル比は、理想的にはほぼ1:1とするのがよいが、必ずしも1:1ではなくても、ペロブスカイト型複合酸化物を形成できることもある。したがって、R元素とT元素のモル比は1:1から多少ずれても、ペロブスカイト型複合酸化物が形成できるような値であればよい。

【0021】

沈殿を生成させる液中のRおよびTのイオン濃度は、用いる塩類の溶解度によって上限が決まるが、Rおよび／またはTの結晶性化合物が析出しない状態が望ましく、通常は、RとTの合計イオン濃度が0.01～0.60 mol/L程度の範囲であるのが望ましい。

【0022】

この液から非晶質の沈殿を得るには沈殿剤を用いるが、沈殿剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等を使用することができ、必要に応じて、水酸化ナトリウム、アンモニア等の塩基を加えることも可能である。また、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリを用いて沈殿を形成した後、炭酸ガスを吹き込むことによっても高比表面積ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体である非晶質材料を得ることも可能である。

【0023】

非晶質の沈殿を得るには液のpHを6以上、好ましくは6～11の範囲に制御するのがよい。pHが6未満の領域では、希土類元素Rが沈殿を形成しない場合があるので不適切である。他方、pHが11を超える領域では、生成する沈殿の非晶質化が十分に進行せずに、水酸化物などの結晶性の沈殿を形成する場合があるため不適切である。また、非晶質の沈殿を得るには、反応温度を60℃以下にするのがよい。60℃を超える温度領域で反応を開始した場合、希土類金属元素Rまたは遷移金属Tの結晶性の化合物粒子が生成する場合があり、前駆体物質の非晶質化を妨げるので好ましくない。

【0024】

図1は後記参考例1の沈殿物の乾燥品を温度を変えて熱処理した場合の各熱処理品のX線回折パターンを対比したものであるが、熱処理する前の乾燥品はブロードなパターンをもつ非晶質物質であり、これを400℃で熱処理しても非晶質状態を維持していること、そして、500℃という比較的低い温度領域からLaCoO₃のペロブスカイト酸化物相が生成することがわかる。

【0025】

このようにして粉状で非晶質の前駆体物質を得ることができるが、この非晶質物質に貴金属元素を適切に含有させて、400～700℃で熱処理すると、本発明で目的とする高い比表面積を有し且つ構造中に貴金属元素を含有したペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。以下に、この貴金属元素を非晶質物質に含有させる方法を説明する。ここで、貴金属元素としては、Pt、Pd、Ru、Rh等が挙げられる。貴金属元素を含有させる量は、ペロブスカイト相の生成を妨げない量であれば、とくに制限はない。

【0026】

本発明によれば、貴金属元素を前記の非晶質物質に含有させる方法として、この粉状の非晶質物質を、貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化し、このスラリーを乾燥させるという方法を採用する。そのさい、硝酸イオンとアンモニウムイオンをスラリー液中に共

存させ、液の pH を 6 以上に調整するのがよい。また、スラリー中の硝酸イオンとアンモニウムイオンの合計量が、非晶質物質中の希土類元素と遷移金属元素の合計量に対して、モル比で 0.6 倍以上とするのがよい。以下にその好ましい態様を説明する。

【0027】

粉状の非晶質物質を、貴金属元素イオンを含む溶液でスラリー化するとは、粉状の非晶質物質と貴金属の可溶性塩を水に添加すること同義であり、実際には後者の操作を行えばよい。そのさい、硝酸イオンとアンモニウムイオンも液中に共存させるのがよい。貴金属元素の可溶性塩としては、硝酸塩、塩化物などの水溶性塩を用いることができるが、貴金属元素のイオンを供給することが出来れば特にこれらに限定されない。硝酸イオン、アンモニウムイオンについても同様である。

【0028】

このスラリーは、固形分としては前述の非晶質物質、液中に溶けている成分としては貴金属元素のイオン、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンを含んでいるのが好ましく、固形分としての非晶質物質は、前述したように一たん沈殿物として液から分離した粉体（沈殿物を液から固液分離し、洗浄、乾燥したもの）を使用するのが好ましいが、必ずしも、それに限られない。非晶質の前駆体物質を製造するさいに、希土類元素および遷移金属元素の原料として硝酸塩を用いるか若しくは硝酸を添加し、沈殿剤にアンモニア若しくはアンモニウムイオンを含む化合物を用いた場合には、生成した沈殿の固液分離を行わず、この沈殿を含むスラリーに、貴金属の可溶性塩の化合物を添加することによって、同様に目的とするスラリー、すなわち固形分としては前述の非晶質物質（該沈殿）、液中に溶けている成分としては貴金属元素のイオン、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンを含むスラリーを得ることもできる。

【0029】

ここで、非晶質の前駆体物質を分散させたスラリー中の硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの量は、該前駆体物質を構成する遷移金属元素と希土類元素の合計モル数に対して、0.6 倍より大きくすることが望ましい。0.6 倍以下では、後記の比較例 4 や 5 にも示したが、後の熱処理の段階で、ペロブスカイト型複合酸化物相以外の不純物相が生成しやすくなる。また、この分散スラリーの pH は、前述の通り非晶質物質をスラリー中に安定して存在させるために $\text{pH} \geq 6$ に制御するのが望ましい。

【0030】

このスラリーは、次いで乾燥処理を行う。乾燥処理は、スラリーから水を蒸発させること（蒸発乾固）を原則とするものである。濾過等の固液分離方法で液相と固相を分離する方法は好ましくない。乾燥処理の手段としては、自然乾燥、加熱乾燥、真空乾燥、スプレードライ等が採用できる。また、必要があれば、乾燥処理後に粉碎処理や分級処理を実施しても良い。

【0031】

乾燥処理によって得た固形物は、次いでペロブスカイト型複合酸化物とするための熱処理に供する。熱処理温度は、ペロブスカイト型複合酸化物を得られる限りでは特に限定されず、通常は、400～1000℃程度でペロブスカイト型複合酸化物となるが、比表面積を高い状態に維持するには、この温度範囲内でできるだけ低くするのがよく、このために 400～700℃の範囲が好ましい。熱処理雰囲気は、大気又は酸化性雰囲気であれば良く、ペロブスカイト型複合酸化物が得られる酸素濃度、温度範囲ならば窒素雰囲気中等でもよい。

【0032】

このようにして、本発明によれば活性金属種を構造中に固溶した比表面積の大きなペロブスカイト型複合酸化物が得られ、このものは還元雰囲気で加熱して活性金属種を表面に析出させた場合に、活性金属種が微細かつ高分散に析出し、高活性で高耐熱な触媒材料となる。

【実施例】

【0033】

〔参考例 1〕

硝酸ランタンと硝酸コバルトを、ランタン元素とコバルト元素のモル比が 1 : 1 となるように混合した。この混合物を、ランタン元素とコバルト元素の液中モル濃度がそれぞれ 0.2 mol/L となるように水に添加して原料溶液を得た。この溶液を攪拌しながら溶液の温度を 25℃ に調整し、温度が 25℃ に到達した段階で、沈殿剤として炭酸アンモニウム溶液を添加しながら pH = 8 に調整した。その後、反応温度を 25℃ に保ちながら攪拌を 12 時間継続することにより、沈殿の生成を十分進行させた。得られた沈殿を濾過して回収した後、水洗し、110℃ で乾燥した。得られた粉末を前駆体粉と言う。

【0034】

得られた前駆体粉の比表面積を BET 法で測定したところ 109.0 m²/g であった。また、この前駆体粉の X 線粉末回折を行ったところ、図 1 に示すようにピークが現れないブロードな回折結果となり、非晶質材料であることが確認された。

【0035】

次に、この前駆体粉を大気雰囲気下で 500℃ で熱処理して焼成した。得られた焼成体の比表面積を BET 法で測定したところ 49.3 m²/g であった。また X 線粉末回折では、図 1 に示すように LaCoO₃ のペロブスカイト型複合酸化物相であることが確認された。さらに、該前駆体粉に対し、熱処理温度を 400℃、600℃、700℃、1000℃ に代えた以外は同様の熱処理を行い、得られた焼成品の X 線粉末回折の結果を図 1 に併記した。

【0036】

〔実施例 1〕

硝酸ランタンと硝酸鉄を、ランタン元素と鉄元素のモル比が 1 : 0.95 となるように混合した。この混合物を、ランタン元素と鉄元素の液中モル濃度が合計で 0.2 mol/L となるように水を添加して原料溶液を得た。この溶液を攪拌しながら液温を調整し、液温が 25℃ に到達した段階で、沈殿剤として炭酸アンモニウム溶液を pH = 10 となるように添加した。その後、反応温度を 25℃ に保ちながら攪拌を 6 時間継続することにより、沈殿の生成を十分進行させた。得られた沈殿を濾過して回収した後、水洗し 110℃ で乾燥した。得られた粉末を前駆体粉と言う。

【0037】

この前駆体粉に、前駆体粉を構成しているランタン元素と鉄元素の合計モル数に対して 9 倍量の硝酸アンモニウムと、ランタン元素と鉄元素とパラジウム元素のモル比が 1 : 0.95 : 0.05 となる量の硝酸パラジウム溶液とを添加混合し、その混合物重量の 10 倍量の純水に分散させ、さらにアンモニア水を添加して pH = 10 に調製したスラリーを得た。

【0038】

このスラリーを 110℃ のオイルバス上のロータリーエバポレーターに入れて 12 時間の減圧乾燥を行った。そして、この乾燥品を大気雰囲気下で 600℃ で熱処理して焼成した。得られた焼成体の比表面積を BET 法で測定したところ 19.5 m²/g であり、また X 線粉末回折では、図 2 に示したように、La (Fe_{0.95}Pd_{0.05})O₃ のペロブスカイト型複合酸化物相であることが確認された。

【0039】

次に、添加したパラジウムのうち、このペロブスカイト型複合酸化物中に固溶しているパラジウムの割合（固溶率）について評価を行った。評価方法には「触媒」Vol.44, 108 (2002) に記載されている溶解濃縮法を採用した。この方法によれば、希酸にペロブスカイト複合酸化物を溶解させると、固溶していないパラジウムは酸化パラジウムの形態で残渣として残り、固溶しているパラジウムは溶液中に浸出するため、浸出した貴金属元素イオン濃度からパラジウムの固溶率を評価できるという。この方法に従って本例のペロブスカイト型複合酸化物を評価した結果、パラジウムの固溶率は 95.3 % であった。

【0040】

〔実施例 2〕

スラリー化のさいに、前駆体粉を構成するランタン元素と鉄元素の合計モル数に対して

3 倍量の硝酸アンモニウムを混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、図 2 に併記したように、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $13.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 92.8% であった。

【0041】

〔実施例 3〕

硝酸ランタンと硝酸ストロンチウムと硝酸鉄を、ランタン元素とストロンチウム元素と鉄元素のモル比が $0.8:0.2:0.95$ となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $17.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 89.7% であった。

【0042】

〔実施例 4〕

硝酸ランタンと硝酸コバルトを、ランタン元素とコバルト元素のモル比が $1:0.95$ となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $14.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 95.9% であった。

【0043】

〔実施例 5〕

硝酸ランタンと硝酸マンガンを、ランタン元素とマンガン元素のモル比が $1:0.95$ となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Mn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $16.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 99.2% であった。

【0044】

〔比較例 1〕

沈殿剤として水酸化ナトリウムを添加しながら pH を 12 に調整した以外は、実施例 1 と同様に沈殿を生成させた。得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥した。この前駆体粉をペロブスカイト型複合酸化物単相を得るために 700°C で焼成した。他方、熱処理品重量の 10 倍量の純水に、ランタン元素と鉄元素とパラジウム元素のモル比が $1:0.95:0.05$ となる量の硝酸パラジウムを溶解し、更にペロブスカイト型複合酸化物が溶解しないようにアンモニア水にて pH = 7 に調整した溶液を準備し、この溶液に前記の熱処理品を分散させてスラリーを得た。

【0045】

このスラリーを 110°C のオイルバス上のロータリーエバポレーターに入れて 12 時間の減圧乾燥を行い、得られた乾燥品を大気雰囲気下で 600°C で熱処理して焼成した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、図 3 に示したように、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $17.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 57.0% であった。

【0046】

〔比較例 2〕

硝酸ランタンと硝酸コバルトを、ランタン元素とコバルト元素のモル比が $1:0.95$ となるように混合した以外は、比較例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 68.7% であった。

【0047】

〔比較例 3〕

硝酸ランタンと硝酸マンガンを、ランタン元素とマンガン元素のモル比が $1:0.95$ とな

るように混合した以外は、比較例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Mn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 60.9% であった。

【0048】

〔比較例 4〕

スラリー化のさいに、前駆体粉を構成するランタン元素と鉄元素の合計モル数に対して 0.6 倍量の硝酸アンモニウムを混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、図 1 に併記したように、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物に加えて La_2CO_5 構造の不純物相が生成しており、比表面積は $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 99.0% であった。

【0049】

〔比較例 5〕

スラリー化のさいに硝酸アンモニウムの添加を行わなかった以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、図 2 に併記したように、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物に加えて La_2CO_5 および $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 構造の不純物相が生成しており、比表面積は $17.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中のパラジウムの固溶率は 80.2% であった。

【0050】

【表 1】

	特許記載	比表面積 (m^2/g)	Pd 固溶率 (%)
$\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	実施例 1	19.5	95.3
	比較例 1	17.0	57.0
$\text{LaCo}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	実施例 4	14.6	95.9
	比較例 2	20.5	68.7
$\text{LaMn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	実施例 5	16.7	99.2
	比較例 3	14.3	60.9

【0051】

【表 2】

	$(\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-)/(\text{La}+\text{Fe})$ 比	比表面積 (m^2/g)	Pd 固溶率 (%)	X 線粉末回折結果
比較例 5	0.0 倍	17.6	80.2	$\text{LaFeO}_3 + \text{La}_2\text{CO}_5 + \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
比較例 4	0.6 倍	14.1	99.0	$\text{LaFeO}_3 + \text{La}_2\text{CO}_5$
実施例 2	3.0 倍	13.7	92.8	LaFeO_3
実施例 1	9.0 倍	19.5	95.3	LaFeO_3

【0052】

表 1 は、同じ系統のペロブスカイト型複合酸化物を得た実施例 1 と比較例 1、実施例 4 と比較例 2、実施例 5 と比較例 3 の結果を対比して示したものであるが、いずれも比較例に比べて実施例のものでは、同等の比表面積ながら非常に高い貴金属の固溶率を示している。このため、触媒材料として好適である。また、表 2 には実施例 1～2 と比較例 4～5 の結果を示したものであるが、前駆体物質を構成する遷移金属元素と希土類元素の合計モル数に対する硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの量が 0.6 倍以下になると、Pd 固溶率は高いものの、 La_2CO_5 や $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ などの不純物相が生成することがわかる。この場合には触媒としての機能が低下する。したがって、活性金属種を固溶処理する際に添加する硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの量は、前駆体物質を構成する遷移金属元素と希土類元素の合計モル数に対して、 0.6 倍より大きくするのがよいことがわかる。

【 0 0 5 3 】

〔実施例 6〕

前駆体粉に、ランタン元素と鉄元素と白金元素のモル比が 1 : 0.95 : 0.05 となるようにジニトロジアミノ白金を添加混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中の白金の固溶率は 97.3 % であった。

【 0 0 5 4 】

〔実施例 7〕

前駆体粉に、ランタン元素と鉄元素とロジウム元素のモル比が 1 : 0.95 : 0.05 となるように硝酸ロジウム溶液を添加混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05})\text{O}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であり、比表面積は $14.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、このペロブスカイト型複合酸化物中の白金の固溶率は 92.0 % であった。

【図面の簡単な説明】

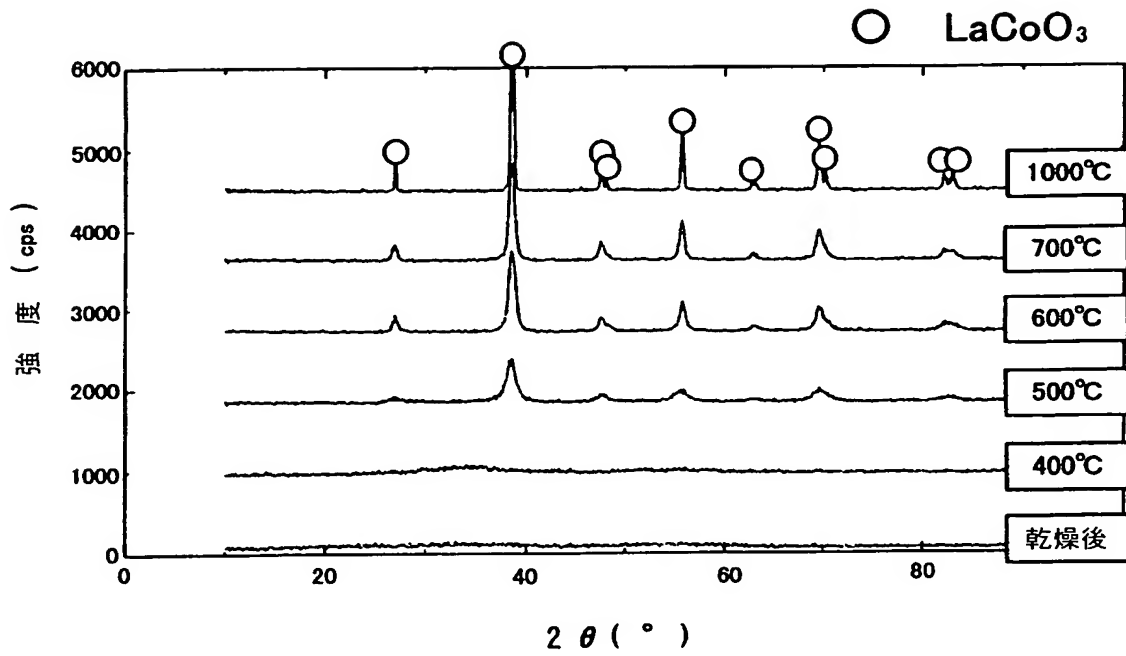
【 0 0 5 5 】

【図 1】 参考例の前駆体物質を用いて各種温度で熱処理して得たペロブスカイト型複合酸化物の X 線回折の結果を示したものである。

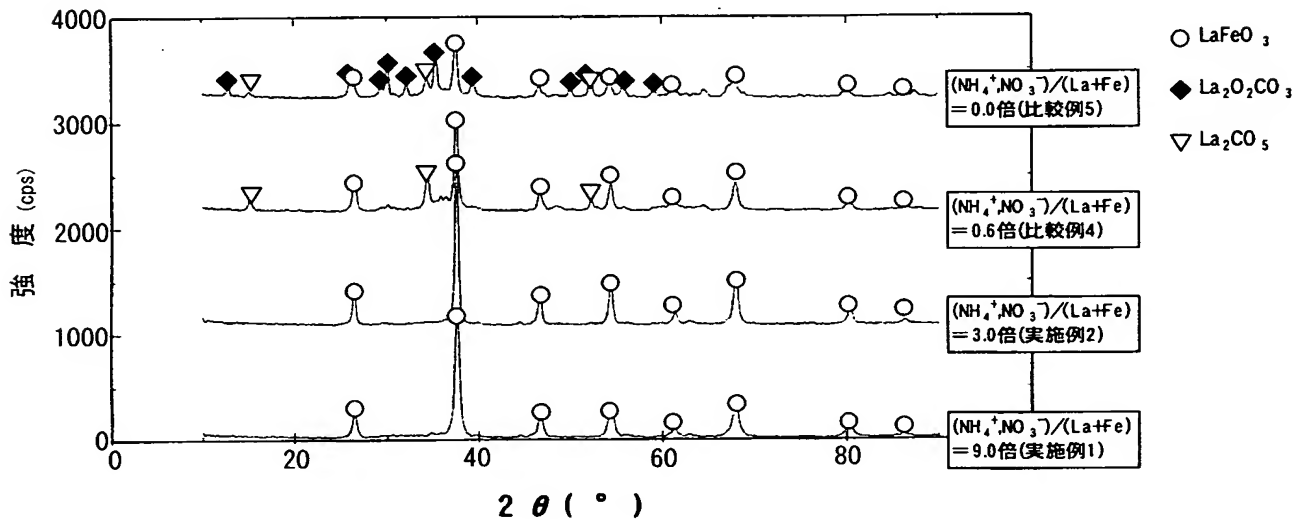
【図 2】 本発明に従うペロブスカイト型複合酸化物（実施例 1）の X 線回折の結果を比較例のものと対比して示した図である。

【図 3】 比較例のペロブスカイト型複合酸化物（比較例 1）の X 線回折の結果を示した図である。

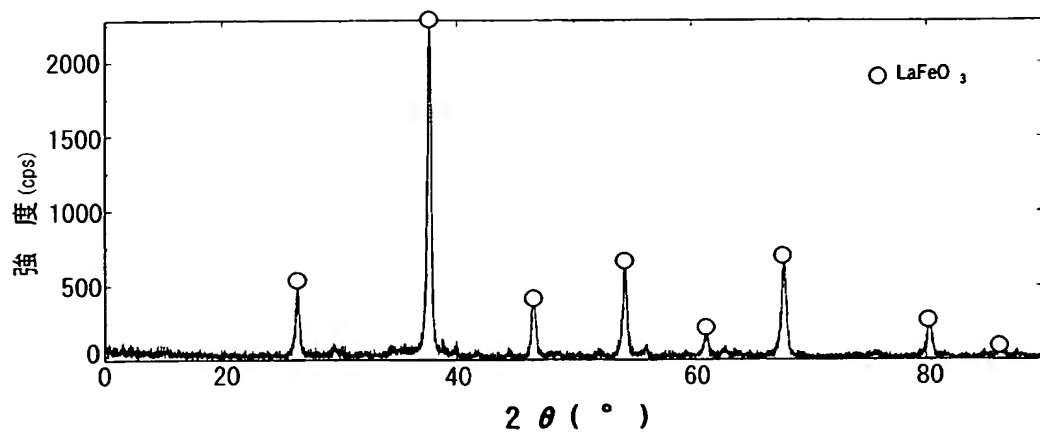
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒材料として有用な比表面積が大きく且つ活性金属種が固溶したペロブスカイト型複合酸化物を得る。

【解決手段】 希土類元素の少なくとも 1 種と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含有するペロブスカイト型複合酸化物であって、その結晶中に貴金属元素を含有し且つ B E T 法による比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える値を有する貴金属元素含有のペロブスカイト型複合酸化物である。このペロブスカイト型複合酸化物は、希土類元素の少なくとも 1 種と遷移金属元素の少なくとも 1 種を含有する前駆体物質を熱処理してペロブスカイト型複合酸化物相を生成させるさいに、前記の前駆体物質として粉状で非晶質の物質を使用し、この非晶質物質に貴金属元素を含有させることによって製造できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 9 8 4 5 3
受付番号	5 0 3 0 1 9 6 2 0 5 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年11月28日

特願 2 0 0 3 - 3 9 8 4 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 4 7 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

氏 名

同和鉱業株式会社